

PAT-NO: JP02003091867A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003091867 A

TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: March 28, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMADA, KATSUYUKI

N/A

NARUMI, SHINYA

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

RICOH CO LTD

N/A

APPL-NO: JP2001283993

APPL-DATE: September 18, 2001

INT-CL (IPC): G11B007/24, B41M005/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium which attains a high multi-speed recording and a high speed CAV recording and has high shelf reliability.

SOLUTION: The optical recording medium having a lower protective layer, an optical recording layer, an upper protective layer and an optical reflection layer on a substrate is characterized in that the optical reflection layer consists of silver having film thickness D (Ag) and ≥ 99 wt.% purity and has the relation with the thickness D (TL) of the upper protective layer expressed by the formula: $5 \times D$ (TL) $\leq D$ (Ag) $\leq 15 \times D$ (TL), that when the composition formula of alloy to be a principal component of the

optical
 recording layer is expressed by (Ag and/or Ge) α ;(In and/or Ge
 and/or
 Bi) β ;Sb γ ;Te δ ;; α ;; β ;; γ ; and δ ;
 (atom.%)
 satisfy the following relational formulae;
 $0.001 \leq \alpha / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.05$;
 $0.01 \leq \beta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.10$;
 $0.65 \leq \gamma / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.85$;
 $0.10 \leq \delta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.27$ and
 $\beta / \alpha \geq 1$ (or 1.5) and that the optical recording layer has
 7-12 m/s
 (or 14-21 m/s) upper limit linear speed of re-crystallization.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2003-434151

DERWENT-WEEK: 200341

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium for recording of
compact disc,
and having
having
velocity
has light reflection layer containing silver
preset thickness, and light recording layer
specific composition and linear crystallization

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0283993 (September 18, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES <u>JP 2003091867 A</u> 009	March 28, 2003	N/A
MAIN-IPC G11B 007/24		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE JP2003091867A September 18, 2001	N/A	2001JP-0283993

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003091867A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Recording medium has lower protective layer, light recording layer (LRL), upper protective layer (UPL) and light reflection layer (LREL), on substrate. LREL contains silver and has film-thickness D (Ag) which is in relation with thickness of UPL. LRL contains (silver and/or germanium)- alpha -(indium, gallium and/or bismuth)- beta -antimony- gamma -tellurium-delta , and has maximum recrystallizing velocity of 7-12 m/s.

DETAILED DESCRIPTION - The optical recording medium has a lower protective layer (2), a light recording layer (3), an upper protective layer and a light reflection layer (5), sequentially formed on a substrate (1). The light reflection layer contains silver with a purity of 99 wt.% or more and has film-thickness $D(Ag)$ which is related to the film thickness of an upper protective layer $D(TL)$ by the relation: $5 \times D(TL)$ at most $D(Ag)$ at most $15 \times D(TL)$. The light recording layer contains (silver and/or germanium)- α - (indium, gallium and/or bismuth)- β -antimony- γ -tellurium- δ , and has maximum recrystallizing linear velocity of 7-12 m/second. α (α), β (β), γ (γ) and δ (δ) which represent the amounts of components in atomic% satisfy the following relations: 0.001 at most $\alpha / (\alpha + \beta + \gamma + \delta)$ at most 0.05 , 0.01 at most $\beta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta)$ at most 0.10 , 0.65 at most $\gamma / (\alpha + \beta + \gamma + \delta)$ at most 0.85 , 0.10 at most $\delta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta)$ at most 0.27 and β / α at least 1 .

USE - For multi-speed recording or high-speed constant angular velocity (CAV) recording of compact disc-read only memory (CD-ROMs) such as CD-RW medium, DVD-RW medium, DVD+RW medium, and digital versatile disc-read only memory (DVD-ROMs).

ADVANTAGE - The optical recording medium performs high-speed recording and is excellent in overwriting ability. The recording medium is highly sensitive, and is excellent in preservation and reliability. The optical recording medium which enables high-speed multi-speed recording and high-speed CAV recording with a linear velocity of 8 m/s or more based on CD format and DVD format, is provided.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the lamination of optical recording medium. (Drawing includes non-English language text).

Substrate 1

Lower protective layer 2

Optical recording layer 3

Light reflection layer 5

CHOSEN-DRAWING: Dwg.2/3

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM RECORD COMPACT DISC LIGHT REFLECT LAYER

CONTAIN SILVER PRESET THICK LIGHT RECORD LAYER SPECIFIC COMPOSITION

LINEAR CRYSTAL VELOCITY

DERWENT-CLASS: L03 M26 P75 T03

CPI-CODES: L03-G04B; M26-B01;

EPI-CODES: T03-B01B1; T03-B01C1; T03-B01D1;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-115135

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-346566

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-91867

(P2003-91867A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
G 1 1 B 7/24	5 1 1	G 1 1 B 7/24	5 1 1 2 H 1 1 1
	5 0 1		5 0 1 Z 5 D 0 2 9
	5 2 2		5 2 2 A
	5 3 5		5 3 5 G
			5 3 5 H

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-283993 (P2001-283993)

(22) 出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 山田 勝幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 鳴海 慎也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高速マルチスピード記録及び高速CAV記録が可能で、かつ保存信頼性が高い光記録媒体の提供。

【解決手段】 基板上に下部保護層、光記録層、上部保護層、光反射層を有する光記録媒体において、光反射層が、膜厚D (A g) の純度99wt %以上の銀からなり、かつ上部保護層の膜厚D (T L) との関係が、 $5 \times D (T L) \leq D (A g) \leq 15 \times D (T L)$ であり、光記録層の主成分である合金の組成式を、(A g及び/又はG e) α (I n及び/又はG a及び/又はB i) β S b γ T e δ として、 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%) が、

$$0.001 \leq \alpha / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.05$$

$$0.01 \leq \beta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.10$$

$$0.65 \leq \gamma / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.85$$

$$0.10 \leq \delta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.27$$

$$\beta / \alpha \geq 1 \text{ (又は } 1.5 \text{)}$$

であり、光記録層の再結晶化上限線速度が、7~12 m/s (又は14~21 m/s) であることを特徴とする光記録媒体。

印刷層7
オーバーコート層6
光反射層5
上部保護層4
光記録層3
下部保護層2
基板1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に下部保護層、光記録層、上部保護層、光反射層を有する光記録媒体において、光反射層が、膜厚D (Ag) の純度99wt%以上の銀からなり、かつ上部保護層の膜厚D (TL) との関係が、 $5 \times D (TL) \leq D (Ag) \leq 15 \times D (TL)$ であり、光記録層の主成分である合金の組成式を、(Ag及び/又はGe) α (In及び/又はGa及び/又はBi) β Sb γ Te δ として、 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%) が、

$$0.001 \leq \alpha / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.05$$

$$0.01 \leq \beta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.10$$

$$0.65 \leq \gamma / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.85$$

$$0.10 \leq \delta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.27$$

$$\beta / \alpha \geq 1$$

であり、光記録層の再結晶化上限線速度が、7~12m/sであることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記合金が、更に、 $\gamma / (\gamma + \delta) = 0.65 \sim 0.95$ という組成を有することを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 光反射層が、膜厚D (Ag) の純度99wt%以上の銀の単層膜からなることを特徴とする請求項1又は2記載の光記録媒体。

【請求項4】 基板上に下部保護層、光記録層、上部保護層、光反射層を有する光記録媒体において、光反射層が、膜厚D (Ag) の純度99wt%以上の銀からなり、かつ上部保護層の膜厚D (TL) との関係が、 $5 \times D (TL) \leq D (Ag) \leq 15 \times D (TL)$ であり、光記録層の主成分である合金の組成式を、(Ag及び/又はGe) α (In及び/又はGa及び/又はBi) β Sb γ Te δ として、 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%) が

$$0.001 \leq \alpha / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.05$$

$$0.01 \leq \beta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.10$$

$$0.65 \leq \gamma / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.85$$

$$0.10 \leq \delta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.27$$

$$\beta / \alpha \geq 1.5$$

であり、光記録層の再結晶化上限線速度が、14~21m/sであることを特徴とする光記録媒体。

【請求項5】 前記合金が、更に、 $\gamma / (\gamma + \delta) = 0.65 \sim 0.95$ という組成を有することを特徴とする請求項4記載の光記録媒体。

【請求項6】 光反射層が、膜厚D (Ag) の純度99wt%以上の銀の単層膜からなることを特徴とする請求項4又は5記載の光記録媒体。

【請求項7】 上部保護層が2以上の層からなり、光記録層と接する層(第1上部保護層)の膜厚TL1と、光反射層に接する層(第2上部保護層)の膜厚TL2の比TL1/TL2が、

$$1.5 \leq TL1 / TL2 \leq 6.5$$

であることを特徴とする請求項1~6の何れかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光を照射することにより光記録層に光学的変化を生じさせ、情報の記録・再生及び書き換えを行なうことができる相変化型光記録媒体に関する。特に、CD-RW媒体、DVD-RW媒体、DVD+RW媒体等のCD-ROM又はDVD-ROM互換の高速マルチスピード記録又は高速CAV(角速度一定)記録可能な光記録媒体に関する。

【0002】

【従来技術】レーザー光の照射により記録・再生及び消去が可能な光記録媒体として、光磁気媒体、CD-RW媒体、DVD-RW媒体、DVD+RW媒体、DVD-RAM媒体などが検討されている。これらの記録媒体では、より多くの情報をより速く記録できるようにするために、更なる高密度化や高線速度化が期待されており、その解決策として、高反射率かつ高熱伝導率であるAu、Ag、Cu系光反射層の採用が検討されている。特に、金属の中で最大の反射率と熱伝導率を有するAg系光反射層は期待が大きい。Agを光記録媒体の光反射層として利用すると、以下のようなメリットが期待される。

- a. 広い波長領域での媒体反射率の向上。
- b. Agの光学特性に起因する信号振幅の増大。
- c. 相変化型光記録媒体の光反射層の場合、より急冷可能な層構造によるオーバーライト回数の向上。
- d. 相変化型光記録媒体の光反射層の場合、より急冷可能な層構造による記録線速度の拡大。
- e. 高いスパッタ効率による生産性の向上。
- f. スパッタ製膜時間の短縮による熱応力の低減(媒体機械特性の改善)。

【0003】一方、Agを光記録媒体の光反射層として利用する際には、以下のような課題があった。

- a. 高温高湿下で腐食し易い。
- b. 硫黄や塩素によって腐食し易い。
- c. 下地との膜密着力が小さい。
- d. 貴金属であり、Al等と比較して高価である。
- e. 0.6mm等の基板を使用した場合のAgの膜応力による機械特性異常。

Agの腐食を抑制する方法として、特開昭57-186244号公報に記載のAgCu、特開平7-3363号公報に記載のAgMg、特開平9-156224号公報に記載のAgOM(M:Sb、Pd、Pt)、特開2000-285517号公報に記載のAgPdCuに見られるようなAgの合金化が知られている。また、特許2749080号公報には、熱伝導率をコントロールする目的で、Agに、Ti、V、Fe、Co、Ni、Zn、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、Sn、Sb、Te、T

a、W、Ir、Pt、Pb、Bi、Cを含有させることが開示されている。

【0004】しかし、これらの材料系を実際に光反射層に用いてCD-RW媒体、DVD-RW媒体、DVD+RW媒体を作製し記録信号を評価したところ、十分な反射率と信号振幅が得られなかった。これは、Agに1wt%を超える他の金属を添加するため、Agの特徴である高反射率及び高熱伝導率が得られないことによる。また、これらの媒体の80℃・85%RHでのアーカイバル高温保存信頼性を評価したところ、300時間の保存でエラーの急増が認められ、上記開示技術によっては十分な保存信頼性が得られなかった。更に、相変換型光記録媒体においては、上部保護層に用いられるZnSSiO₂の硫黄とAgが反応してAg₂Sを生成することが腐食の一つの原因とされており、この対策として、特開平11-238253号公報では、Au、Co、Cr、Ni、Pd、Si、Ta、Ta₂O₅、V、W、非晶質カーボンを、ZnSSiO₂保護層とAg反射層との中間層に用いることが開示されている。光記録媒体の光反射層としてAg薄膜を用いる場合、上記の問題点を克服してAgの優れた熱的・光学的特性を如何に引き出すかが大きな課題であるが、光反射層にAgを採用した場合の光記録層の組成、及び各層の熱的・光学的設計の最適化は十分に検討されておらず、未だ書換え型光記録媒体への採用は実現していない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高速マルチスピード記録及び高速CAV記録が可能で、かつ保存信頼性が高い光記録媒体の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は、次の1)～7)の発明(以下、本発明1～7という。)によって解決される。

1) 基板上に下部保護層、光記録層、上部保護層、光反射層を有する光記録媒体において、光反射層が、膜厚D(Ag)の純度99wt%以上の銀からなり、かつ上部保護層の膜厚D(TL)との関係が、

$$5 \times D(TL) \leq D(Ag) \leq 15 \times D(TL)$$

であり、光記録層の主成分である合金の組成式を、(Ag及び/又はGe) α (In及び/又はGa及び/又はBi) β Sb γ Te δ として、 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%)が、

$$0.001 \leq \alpha / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.05$$

$$0.01 \leq \beta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.10$$

$$0.65 \leq \gamma / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.85$$

$$0.10 \leq \delta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.27$$

$$\beta / \alpha \geq 1$$

であり、光記録層の再結晶化上限線速度が、7～12m/sであることを特徴とする光記録媒体。

2) 前記合金が、更に、 $\gamma / (\gamma + \delta) = 0.65 \sim$

0.95という組成を有することを特徴とする1)記載の光記録媒体。

3) 光反射層が、膜厚D(Ag)の純度99wt%以上の銀の単層膜からなることを特徴とする1)又は2)記載の光記録媒体。

4) 基板上に下部保護層、光記録層、上部保護層、光反射層を有する光記録媒体において、光反射層が、膜厚D(Ag)の純度99wt%以上の銀からなり、かつ上部保護層の膜厚D(TL)との関係が、

$$5 \times D(TL) \leq D(Ag) \leq 15 \times D(TL)$$

であり、光記録層の主成分である合金の組成式を、(Ag及び/又はGe) α (In及び/又はGa及び/又はBi) β Sb γ Te δ として、 α 、 β 、 γ 、 δ (原子%)が

$$0.001 \leq \alpha / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.05$$

$$0.01 \leq \beta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.10$$

$$0.65 \leq \gamma / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.85$$

$$0.10 \leq \delta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.27$$

$$\beta / \alpha \geq 1.5$$

であり、光記録層の再結晶化上限線速度が、14～21m/sであることを特徴とする光記録媒体。

5) 前記合金が、更に、 $\gamma / (\gamma + \delta) = 0.65 \sim 0.95$ という組成を有することを特徴とする4)記載の光記録媒体。

6) 光反射層が、膜厚D(Ag)の純度99wt%以上の銀の単層膜からなることを特徴とする4)又は5)記載の光記録媒体。

7) 上部保護層が2以上の層からなり、光記録層と接する層(第1上部保護層)の膜厚TL1と、光反射層に接する層(第2上部保護層)の膜厚TL2の比TL1/TL2が、

$$1.5 \leq TL1/TL2 \leq 6.5$$

であることを特徴とする1)～6)の何れかに記載の光記録媒体。

【0007】以下、上記本発明について詳しく説明する。マルチスピード記録及びCAV記録を可能とする光記録媒体の場合、最低記録速度と最高記録速度で、最大2.5倍もの記録速度の違いがある。このような幅広い線速度で高速の記録消去を可能にするためには、光記録媒体の光反射層の熱伝導率が大きい程よいことが判った。具体的には、純銀が最適と判断された。そこで前記Ag反射層の課題について鋭意検討した結果、光記録媒体の光反射層としてAgの特徴である光反射率90%以上を獲得するためには、光反射層のAg含有量を99wt%以上、好ましくは99.9wt%以上にすると効果的であることが分った。Agの光反射層の結晶粒界は、Agの結晶と熱物性が大きく異なるので、粒界の存在は、Agの高い熱伝導率に影響を与える。このような粒界は、基板温度、製膜速度、製膜圧力等によって大きく変化する。また、Agの膜を2回以上に分けて積層する

と一層目と二層目の界面に粒界を生じ、熱伝導率を低下させてしまうので、Agを光反射層として利用する場合、一層とすることが好適である。また、より熱伝導率を大きくするためには、より大きな結晶粒径とすることが望ましい。更に、Agの高い熱伝導率及び高い光反射率を獲得できる膜厚は、従来の光記録媒体、特に相変化型光記録媒体の最適な膜厚設計から大きくずれることが分った。

【0008】従来から知られている図1に示すような層構成の光記録媒体において、反射層にAg合金やAl合金を用いた場合、(1)記録感度、(2)反射率、

(3)信号振幅、(4)オーバーライト性能のバランスをとると、光反射層の厚さが140nm程度、上部保護層の厚さが30nm程度となり、光反射層の厚さは上部保護層の5倍未満であった。本発明のAg光反射層は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。膜厚としては、50~200nm、好適には70~160nmとするのがよい。製膜速度は、50~2000Å/s、好適には100~1500Å/sであるが、膜厚のバラツキや生産性を考慮すると、300~1500Å/sが特に好適である。

【0009】図2に本発明に係る光記録媒体の層構成の一例を示す。基本的な構成は、案内溝を有する透明基板1上に下部保護層2、光記録層3、第1上部保護層4a、第2上部保護層4b、Ag光反射層5'、オーバーコート層6を形成したものであり、更に、その上に接着層8を介してカバー基板9を貼り合わせたり、印刷層7を設けたりすることもできる。カバー基板9としては、透明基板のみでも良いが、上記のオーバーコート層6までを有する単板情報ディスクを貼り合わせてもよい。また、オーバーコート層を接着層と兼用し、1層とすることも可能である。基板の材料は、通常ガラス、セラミックス、又は樹脂であり、樹脂基板が成型性、コストの点で好適である。樹脂の例としては、ポリカーボネート、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられるが、成型性、光学特性、コストの点で優れたポリカーボネート、アクリル系樹脂が好ましい。

【0010】但し、本発明の光記録媒体をDVD-ROM互換が可能な書き換え型光記録媒体に適用する場合には、次のような特定の条件が付与されることが望ましい。即ち、使用する基板に形成される案内溝の幅が0.10~0.40μm、好適には0.15~0.35μmであり、案内溝の深さが15~45nm、好適には20~40nmとなっていることである。基板の厚さは0.55~0.65mmが好適であり、貼り合わせ後のディ

スクの厚さは、1.1~1.3mmが好適である。これらの基板溝によって、DVD-ROMドライブでの再生互換性が向上する。また、本発明の光情報記録媒体をCD-RW媒体に適用する場合には、案内溝の幅が0.25~0.65μm、好適には0.30~0.60μm、案内溝の深さが20~50nm、好適には25~45nmとする。

【0011】高速マルチスピード記録及び高速CAV記録を可能とするには、アモルファスマークを消去するための消去パワーマージンを確保する必要があり、そのためより結晶化し易い材料系が選択される。しかし一方で結晶化し易い材料系は、記録マークの室温寿命が短くなってしまいう傾向がある。これは、光ビームによる消去と室温下で記録マークが消滅する機構が類似しているためである。従って、高速マルチスピード記録及び高速CAV記録を実現するためには、光ビームによる消去と、室温下で記録マークが消滅する機構が異なるようにすることがより好適である。具体的には、光ビームによる消去は、記録層の溶融後の結晶化(溶融消去)、つまり再結晶化により行なわれるようにし、室温下で記録マークが消滅する機構については溶融過程を通らない固相結晶化によるようにすることが望ましい。このような溶融消去による記録方法を選択する場合には、固相結晶化速度が小さく、かつ溶融再結晶化速度の大きい記録層材料が好適となる。

【0012】そこで、上記物性を満足する記録材料系を検討した結果、下記の組成の合金を主成分とすれば、特に溶融消去を伴う高速マルチスピード記録及び高速CAV記録に好適であることが分った。なお、下記組成の合金は、記録材料の全量である必要はなく、本発明の効果を達成し得る範囲であれば、他の元素を添加したり、不純物が混入しても構わない。(Ag及び/又はGe)α(In及び/又はGa及び/又はBi)βSbγTeδとして、α、β、γ、δ(原子%)が、

$$0.001 \leq \alpha / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.05$$

$$0.01 \leq \beta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.10$$

$$0.65 \leq \gamma / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.85$$

$$0.10 \leq \delta / (\alpha + \beta + \gamma + \delta) \leq 0.27$$

$$\beta / \alpha \geq 1$$

Ag及びGeは、再結晶化速度を小さくする元素群であり、In、Ga、Biは、再結晶化速度を大きくする元素群である。SbとTeは、記録層の相変化に伴う光学定数を変化させる元素群である。

【0013】Ag及び/又はGeは、0.001以上にすると記録マークの寿命(アーカイバル)及び記録性能の寿命(シェルフ)が向上し、0.05以下にすると8m/s以上の高速記録に好適となる。In及び/又はGa及び/又はBiは、0.01以上にすると再結晶化速度を増大させるのに効果的となり、0.10以下にすると再生光による耐久性を向上させることができる。記録

層のベースとなる相変化合金材料であるSbTeは、Sbが0.65以上、Teが0.27以下にすると8m/s以上の高速記録が実現できる。また、Sbが0.85以下、Teが0.10以上にすると、8m/s以上の高速記録ができると共に、実用的な半導体レーザーのパワーで、CDフォーマット又はDVDフォーマットに準拠した記録が実現できる。

【0014】更に、 $Sb/(Te+Sb)=r/(r+\delta)$ が大きいほど高速記録(アモルファス化)に好適であるが、 $r/(r+\delta)$ が大き過ぎると融点が高くなり記録パワーが高くなる傾向にあるので、高感度で高速記録を実現するためには、 $r/(r+\delta)=0.65\sim0.95$ の範囲が好適である。更に、 β/α を1以上にすると8m/s以上の高速記録に適した記録層となり、 β/α を1.5以上にすると16m/s以上の高速記録に適した記録層となる。このSbTe材料に、Al、Fe、Si、O、Nなどの元素を添加することにより、記録・消去感度や信号特性、信頼性などを制御することができる。これらの元素の添加比率は、0.00001～5wt%、好適には0.001～2wt%とする。0.00001wt%よりも少ないと添加効果が発現せず、5wt%よりも多くと、初期化(結晶化)を良好に行なうことができなくなる。

【0015】更に望ましくは、初期化後の未記録状態での結晶構造が等方的である立方格子結晶構造、好適にはNaCl型結晶構造を有する材料が、同様に等方性の高いと考えられるアモルファス相との間で、ばらつきの少ない相変化を起こすことができ、記録(アモルファス化)及び消去(結晶化)を高速かつ均一に行なうことができるので好ましい。相変化型光記録層の膜厚は10～50nm、好適には12～30nmとする。更にジッター等の初期特性、オーバーライト特性、量産効率を考慮すると、14～25nmとするのが好ましい。10nmより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割を果たさなくなる。また、50nmより厚いと高速で均一な相変化が起こり難くなる。このような光記録層は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。中でもスパッタリング法が、量産性、膜質等に優れている。

【0016】高速マルチスピード記録及び高速CAV記録を実現するためには、光記録媒体の記録消去特性を左右する再結晶化上限線速度を記録線速度に合わせて調整する必要がある。本発明で定義する再結晶化上限線速度とは、所定の線速度で回転している光記録媒体に、記録層が溶融するパワーで半導体レーザー光を照射し、光記録媒体の反射率が下降し始める線速度のことである。見方を変え、光記録媒体の相変化記録層が、半導体レーザー光により溶融急冷後、再結晶化できる上限の線速

度と考えられる。図3に、所定の線速度で回転する光記録媒体に、記録層が溶融するパワーで、半導体レーザーの連続光を照射したときの光記録媒体の反射率と線速度の関係を模式的に示す。この図では、14m/s以上の線速度で半導体レーザー連続光を照射したとき光記録媒体の反射率が低下し始める。このとき、本発明で定義する再結晶化上限線速度は、14m/sとなる。

【0017】再結晶化上限線速度は、(1)基板温度、(2)記録層組成、(3)記録層の製膜速度、(4)各層の熱物性、(5)製膜中の残留ガス種と分圧、(6)初期化条件等によって変動する。また、再結晶化上限線速度は、基板の案内溝の形状にも左右される。溝幅が小さく且つ溝が深い場合には再結晶化上限線速度が大きくなる。基板温度が低くなると、記録膜中に取り込まれる水蒸気量が増大し、記録層構造の秩序を乱して非晶質化を促進する。その結果、再結晶化上限線速度が小さくなる。また、基板温度が高いと、取り込まれる水蒸気量が減少すると共に、記録層形成初期に結晶核が形成され、記録層の再結晶化が促進されるので再結晶化上限線速度が大きくなる。記録層組成は、上述したように、光記録媒体の基本性能を左右する。しかし、記録層組成だけでは、オーバーライト性能、光記録装置とのマッチング、製造の容易性等の総合的な品質は実現できない。記録層の製膜速度が大きくなると、記録膜中に取り込まれるガスが増大し、記録層構造の秩序を乱して非晶質化を促進する。その結果、再結晶化上限線速度が小さくなる。各層の熱物性、特に光反射層と上部保護層の熱伝導率が大い、急冷し易くなり、再結晶化上限線速度が低減する。初期化条件は、記録層の結晶形態を変えるため、その結晶種、結晶性によって、再結晶化上限線速度を左右する。

【0018】以上のように、再結晶化上限線速度は、種々の作製条件によって左右され、最大で6m/sもの違いを生じる。再結晶化上限線速度が6m/sもずれてしまうと、狙いの品質を獲得することは出来なくなる。従って、生産性の確保を図りながら再結晶化上限線速度を所望の値に制御すべく、光記録媒体の上記製造条件を調整することが重要になる。再結晶化上限線速度は、溶融消去による記録方法を採用する場合、最高記録線速度よりやや大きい値が好適である。特に、高速相変化型光記録媒体としての課題である、2回記録したときのジッタ低減に効果的である。DVDの2.4倍速(8.5m/s)記録を実現するためには、7～12m/s、好ましくは8.5～11m/sの再結晶化上限線速度になるように、前記(1)～(6)の製造条件等が制御される。代表的な条件として、基板温度20～60℃、記録層製膜速度30～150Å/s、製膜圧力0.05～1Paが挙げられる。より好ましくは、基板温度25～55℃、記録層製膜速度40～130Å/s、製膜圧力0.02～0.1Paである。これら各種光記録層は、単層

で用いられることが望ましいが、多層化することもできる。その際、誘電体層を介在させて、光記録層を多層化することも可能である。

【0019】下部保護層及び第1、第2上部保護層の材料としては、 SiO 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 などの金属酸化物； Si_3N_4 、 SiN 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN などの窒化物； ZnS 、 In_2S_3 、 TaS_4 などの硫化物； SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC などの炭化物；ダイヤモンド状カーボン、 C 、 Si 、又はそれらの混合物が挙げられる。第2上部保護層は、 C 、 Si 、 SiC 、 SiN 、 SiO 、 SiO_2 のうち、少なくとも一種の物質を含む材料が望ましい。これらの材料は、単体で保護層とすることもできるが、互いの混合物としても良い。また、必要に応じて添加物を含んでも良い。但し、下部保護層及び第1、第2上部保護層の融点は記録層よりも高いことが必要である。このような下部保護層及び第1、第2上部保護層は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。中でも、スパッタリング法が、量産性、膜質等に優れている。

【0020】下部保護層の膜厚は、反射率、変動度及び記録感度に大きく影響する。良好な信号特性を得るためには、下部保護層の膜厚を60～120nmとすることが好ましい。第1上部保護層の膜厚は5～45nm、好適には7～40nmとする。5nmより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなる。また、記録感度の低下を生じる。一方、45nmより厚くなると、界面剥離を生じ易くなり、繰返し記録性能も低下する。第2上部保護層の膜厚は1～20nm、好適には2～10nm、更に好適には3～7nmである。第2上部保護層は、Ag系光反射層と第1上部保護層との間の化学的不活性層及び／又は放熱調整層としての機能が必要であり、薄過ぎるとAg系光反射層と第1上部保護層との間の物質移動を容易にしてしまい、化学的不活性層としての機能を果たさなくなる。また、厚過ぎるとオーバーライト回数及び反射率の低下を生じてしまう。このように、第2上部保護層は、化学的不活性、オーバーライト回数、反射率のバランスをとるように、所定の膜厚に決められる。以上のことから、第1上部保護層の膜厚(TL1)と第2上部保護層の膜厚(TL2)の比(TL1/TL2)は、1.5～6.5が好適である。

【0021】Ag光反射層の上には、その酸化防止のためにオーバーコート層を形成する。オーバーコート層としては、スピンコートで作製した紫外線硬化型樹脂が好適である。その厚さは3～15 μm が好ましく、3 μm より薄くすると、オーバーコート層上に印刷層を設ける場合に、エラーの増大が認められることがあり、15 μ

mより厚くすると、内部応力が大きくなってしまい、ディスクの機械特性に大きく影響してしまう。ハードコート層としては、スピンコートで作製した紫外線硬化型樹脂が一般的であり、その厚さは2～6 μm が好ましい。2 μm より薄くすると、十分な耐擦傷性が得られないし、6 μm より厚くすると、内部応力が大きくなってしまい、ディスクの機械特性に大きく影響してしまう。その硬度は、布で擦っても大きな傷が付かない鉛筆硬度H以上とする必要がある。また、必要に応じて、導電性の材料を混入させて帯電防止を図り、埃等の付着を防止することも効果的である。

【0022】印刷層は、耐擦傷性の確保、ブランド名などのレーベル印刷、インクジェットプリンタに対するインク受容層の形成などを目的としており、紫外線硬化型樹脂をスクリーン印刷法により形成するのが好適である。その厚さは、3～50 μm が適当である。3 μm より薄くすると、層形成時にムラが生じてしまう。50 μm より厚くすると、内部応力が大きくなってしまい、ディスクの機械特性に大きく影響してしまう。

【0023】接着層としては、紫外線硬化型樹脂、ホットメルト接着剤、シリコーン樹脂などの接着剤を用いることができる。このような接着層の材料は、オーバーコート層又は印刷層上に、材料に応じて、スピンコート、ロールコート、スクリーン印刷法などの方法により塗布し、紫外線照射、加熱、加圧等の処理を行なって反対面のディスクと貼り合わせる。反対面のディスクとしては、前述のカバー基板で説明したのと同様に、透明基板のみでも良いが、前記と同様のオーバーコート層6までを有する単板情報ディスクを貼り合わせてもよい。反対面ディスクの貼り合わせ面については、接着層の材料を塗布してもしなくても良い。また、接着層として粘着シートを用いることもできる。接着層の膜厚は特に制限されないが、材料の塗布性、硬化性、ディスクの機械特性の影響等を考慮すると5～100 μm 、好適には7～50 μm である。接着面の範囲も特に制限されないが、DVD及び／又はCD互換が可能な書き換え型ディスクに適用する場合、高速記録を可能とする目的から、接着強度を確保するために、内周端の位置が $\Phi 15\sim 40\text{mm}$ 、好適には $\Phi 15\sim 30\text{mm}$ であることが望ましい。また、接着層のガラス転移温度は、光記録媒体の落下耐久性を確保するために100℃以下が望ましい。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0025】実施例1

溝幅0.25 μm 、溝深さ27nmの案内溝を有する厚さ0.6mmのポリカーボネート基板を射出成型し、この基板上に、下部保護層、光記録層、第1上部保護層、第2上部保護層、純度99.99wt%のAg光反射層

11

を順次スパッタリング法により積層した。下部保護層及び第1上部保護層には ZnSSiO_2 (SiO_2 20mol%)を用い、膜厚はそれぞれ80nm、11nmとした。光記録層には、 $\text{Ag}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{In}_6\text{Sb}_{68}\text{Te}_{24}$ を用い、厚さ16nmとした。第2上部保護層には、厚さ4nmの SiC 膜を用いた。 Ag 光反射層は厚さ150nmの単層とした。以上の結果、ポリカーボネート基板/ ZnSSiO_2 (80nm)/ $\text{Ag}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{In}_6\text{Sb}_{68}\text{Te}_{24}$ (16nm)/ ZnSSiO_2 (11nm)/ SiC 膜 (4nm) / 99.99wt% Ag (150nm) という層構成を形成した。次いで、 Ag 光反射層上に紫外線硬化型樹脂のスピンコートによるオーバーコート層を形成し、相変化型光記録媒体の単板ディスクを作成した。次いで、ポリカーボネート基板を紫外線硬化型接着剤で貼り合わせて、図2に例示した層構成の光記録媒体を得た。次に、大口径LD (ビーム径 $200 \times 1 \mu\text{m}$) を有する初期化装置によって、線速度3.0m/s、電力850mW、送り110 μm で、内周から外周に向けて、線速度一定で全面結晶化した。なお、上記工程中、光記録媒体の再結晶化上限線速度が9.0m/sとなるように、基板温度50℃、記録層製膜速度100nm/sとし、更に、各層製膜時の排気速度を制御した。

【0026】次に、得られた相変化型光記録媒体に、記録線速度8.5m/s、波長650nm、NA(開口数)0.65、記録パワー14.5mWで、DVD-ROM再生可能なフォーマットで光記録した。最小マーク長は、0.4 μm である。その結果、記録1回、2回、1000回のData to Clock Jitter(データ ツー クロック ジッタ)は6.9%、7.5%、8.2%と良好であった。また、同様に、記録線速度3.4m/s、波長650nm、NA0.65、記録パワー14.0mWで、DVD-ROM再生可能なフォーマットで溶融消去法により光記録した。その結果、記録1回、2回、1000回のData to Clock Jitterは6.0%、6.5%、7.9%と良好であった。このように、再結晶化上限線速度を狙いの最高記録線速度より、0.5m/s速くすることで、3.4~8.5m/sの幅広い線速度での高速マルチスピードオーバーライト記録を実現した。この光記録媒体をDVD-ROMドライブで再生したところ、問題なく再生することができた。また、反射率20%、変調度63%と信号特性も良好であり、 Ag 本来の高い光反射率、高い熱伝導率を効率的に利用できた。更に、この光記録媒体を温度80℃、湿度85%RH環境下で500時間放置した保存試験後においても、反射率20%、変調度63%と変化は認められなかった。

【0027】実施例2

溝幅0.25 μm 、溝深さ27nmの案内溝を有する厚さ0.6mmのポリカーボネート基板を射出成型し、こ

12

の基板上に、下部保護層、光記録層、第1上部保護層、第2上部保護層及び純度99.99wt%の Ag 光反射層を順次スパッタリング法により積層した。下部保護層及び第1上部保護層には ZnSSiO_2 (SiO_2 20mol%)を用い、膜厚はそれぞれ80nm、15nmとした。光記録層は $\text{Ag}_{1.5}\text{Ge}_{2.5}\text{In}_2\text{Ga}_6\text{Sb}_{71}\text{Te}_{18}$ を用い、厚さ16nmとした。第2上部保護層は、厚さ4nmの SiN 膜を用いた。 Ag 光反射層は、厚さ150nmの単層とした。以上の結果、ポリカーボネート基板/ ZnSSiO_2 (80nm)/ $\text{Ag}_{1.5}\text{Ge}_{2.5}\text{In}_2\text{Ga}_6\text{Sb}_{71}\text{Te}_{18}$ (16nm)/ ZnSSiO_2 (15nm)/ SiN 膜 (4nm) / 99.99wt% Ag (150nm) という層構成を形成した。次いで、 Ag 光反射層上に紫外線硬化型樹脂のスピンコートによるオーバーコート層を形成し、相変化型光記録媒体の単板ディスクを作成した。次いで、ポリカーボネート基板を紫外線硬化型接着剤で貼り合わせて、図2に例示した構成の光記録媒体を得た。次に、大口径LD (ビーム径 $200 \times 1 \mu\text{m}$) を有する初期化装置によって、線速度3.5m/s、電力850mW、送り110 μm で、内周から外周に向けて線速度一定で全面結晶化した。なお、上記工程中、光記録媒体の再結晶化上限線速度が18m/sとなるように、基板温度55℃、記録層製膜速度100Å/s、 Ag 反射膜の製膜速度500Å/sとし、更に、基板成形からスパッタ製膜までの時間を制御した。

【0028】次に、得られた相変化型光記録媒体に、記録線速度17m/s、波長650nm、NA0.65、記録パワー14.5mWで、DVD-ROM再生可能なフォーマットで光記録した。最小マーク長は、0.4 μm である。その結果、記録1回、2回、1000回のData to Clock Jitterは6.7%、7.2%、7.9%と良好であった。また、同様に、記録線速度7m/s、波長650nm、NA0.65、記録パワー14.0mWで、DVD-ROM再生可能なフォーマットで光記録した。その結果、記録1回、2回、1000回のData to Clock Jitterは6.2%、6.5%、7.4%と良好であった。このように、再結晶化上限線速度を狙いの最高記録線速度より、1m/s速くすることで、7~17m/sの幅広い線速度での高速マルチスピードオーバーライト記録を実現した。この光記録媒体をDVD-ROMドライブで再生したところ、問題なく再生することができた。また、反射率20%、変調度63%と信号特性も良好であり、 Ag 本来の高い光反射率、高い熱伝導率を効率的に利用できた。更に、この光記録媒体を温度80℃、湿度85%RH環境下で500時間放置した保存試験後においても、反射率20%、変調度63%と変化は認められなかった。

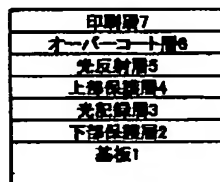
【0029】

【発明の効果】本発明1によれば、CDフォーマット及びDVDフォーマットに準拠した線速度8m/s以上の高速マルチスピード記録及び高速CAV記録を可能とする光記録媒体を提供できる。本発明2によれば、更に高感度で高速記録が可能な光記録媒体を提供できる。本発明3によれば、更にオーバーライトに優れた光記録媒体を提供できる。本発明4によれば、CDフォーマット及びDVDフォーマットに準拠した、線速度16m/s以上の高速マルチスピード記録及び高速CAV記録を可能とする光記録媒体を提供できる。本発明5によれば、更に高感度で高速記録が可能な光記録媒体を提供できる。本発明6によれば、更にオーバーライトに優れた光記録媒体を提供できる。本発明7によれば、保存信頼性に優れ、CDフォーマット及びDVDフォーマットに準拠した、オーバーライトに優れた高速マルチスピード記録及び高速CAV記録を可能とする光記録媒体を提供できる。

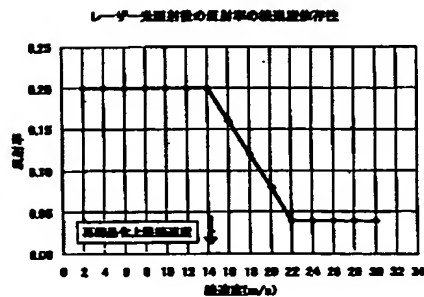
【図面の簡単な説明】

【図1】従来から知られている光記録媒体の層構成を示す図。

【図1】



【図3】



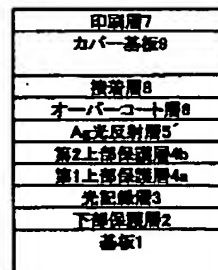
【図2】本発明に係る光記録媒体の層構成の一例を示す図。

【図3】所定の線速度で回転する光記録媒体に、記録層が溶融するパワーで、半導体レーザーの連続光を照射したときの光記録媒体の反射率と線速度の関係を模式的に示す図。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部保護層
- 3 光記録層
- 4 上部保護層
- 4a 第1上部保護層
- 4b 第2上部保護層
- 5 光反射層
- 5' Ag光反射層
- 6 オーバーコート層
- 7 印刷層
- 8 接着層
- 9 カバー基板

【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

G11B 7/24

B41M 5/26

識別記号

538

FI

G11B 7/24

B41M 5/26

テマコード(参考)

538E

538F

X

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA23 EA33 EA40 FA01
FA12 FA14 FA23 FB05 FB09
FB10 FB12 FB17 FB21 FB30
5D029 JA01 JC20 LB03 LB07 LB11
MA13 MA14